

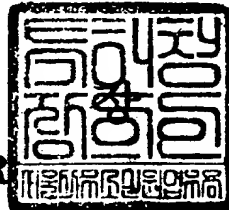
REF/KR 99/00244

WIPO PCT

창

ETV

#4



특허출원서

【출원번호】 98-052484

【출원일자】 1998/12/02

【발명의 국문명칭】 이온 입자 조사에 의해 고분자 막의 젖음성을 향상시키는 방법

【발명의 영문명칭】 METHOD OF IMPROVING POLYMERIC MEMBRANE'S WETTABILITY USING ION BEAM TREATMENT

【출원인】

【국문명칭】 주식회사 엘지화학

【영문명칭】 LG CHEMICAL LTD.

【대표자】 성재갑

【출원인코드】 12500419

【출원인구분】 국내상법상법인

【우편번호】 150-010

【주소】 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지

【국적】 KR

【대리인】

【성명】 김성기

【대리인코드】 A384

【전화번호】 02-3458-0800

【우편번호】 135-080

【주소】 서울특별시 강남구 역삼동 825-33

【대리인】

【성명】 송병욱

【대리인코드】 G082

【전화번호】 02-3458-0800

【우편번호】 135-080

【주소】 서울특별시 강남구 역삼동 825-33

【발명자】

【국문성명】 안병인

【영문성명】 AHN, Byeong-In

【주민등록번호】 700325-1227011

【우편번호】 305-340

【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 386-1 럭키 기숙사 406

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 김명만

【영문성명】 KIM, Myung-man

【주민등록번호】 690112-1530329

【우편번호】 302-150

【주소】 대전광역시 서구 만년동 상록수 아파트 108-1408

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 이상영

【영문성명】 LEE, Sang-Young

【주민등록번호】 681215-1079318

【우편번호】 305-340

【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지화학 사택 5동 105호

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 송헌식

【영문성명】 SONG, Heon-Sik

【주민등록번호】 570722-1036718

【우편번호】 305-340

【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지화학 아파트 9-502

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

김성기 (인)

대리인

송병욱 (인)

【수신처】 특허청장 귀하

【수수료】

【기본출원료】 17 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 29,000 원

【첨부서류】 1. 요약서, 명세서(및 도면) 각 1통

2. 출원서 부분, 요약서, 명세서(및 도면)을 포함하는 FD부분 1통

3. 위임장

【요약서】

【요약】

본 발명은 물 및 전해액을 포함하는 각종의 용매에 대한 고분자 막의 젖음성(wettability)을 향상시키는 방법에 관한 것이다. 전지, 특히 리튬 이온 전지 또는 알칼리 전지와 같은 2 차 전지의 격리막에 적용되는 고분자 막의 표면 개질에 관한 것으로서, 고진공으로 유지된 진공조 내에 고분자 막을 투입한 후 이온 총에 이온 생성 가스를 주입하여 에너지를 가진 입자를 생성시킨 후 이온 빔 전류를 변화시키면서 에너지를 가진 입자를 고분자 표면의 한쪽면 또는 양면에 조사함으로써 완성된다.

본 발명은 반응성 가스의 도움 없이도 진공 상태에서 에너지를 가진 입자를 고분자의 막 표면에 조사하여 고분자 막의 표면을 개질함으로써 물 및 전해액을 포함하는 모든 종류의 용매에 대해 고분자 막의 젖음성(wettability)을 향상시킬 수 있으며, 이 고분자 막을 2 차 전지의 격리막으로 사용할 경우 각종 전해액에 대하여 젖음성이 우수하여 전해액 선정시 선택 폭이 매우 넓어지게 되어 전지 조립 및 성능 향상에 크게 기여를 하게 될 것이다.

【대표도】

도 2

【명세서】

【발명의 명칭】

이온 입자 조사에 의해 고분자 막의 젖음성을 향상시키는 방법

【도면의 간단한 설명】

도 1은 수소 이온 입자 조사에 의해 표면 처리하기 전의 폴리에틸렌 막 표면의 전자 주사 현미경 사진.

도 2는 수소 이온 입자 조사에 의해 표면 처리한 후의 폴리에틸렌 막 표면의 전자 주사 현미경 사진.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

[산업상 이용분야]

본 발명은 물 및 전해액을 포함하는 각종의 용매에 대한 고분자 막 또는 고분자 필름의 젖음성(wettability)을 향상시키는 방법에 관한 것이다. 전지, 특히 리튬 이온 전지 또는 알칼리 전지와 같은 2 차 전지의 격리막에 적용되는 고분자 막의 표면 개질에 관한 것이다.

[종래 기술]

고분자 막은 공기 정화, 수처리 분야에서의 여과막, 전기 분해, 전지 분야에서의 격리막(separator), 가스 교환막, 인공 장기, 각종 음료 정화 그리고 효소의 정제 등 다양한 분야에서 널리 이용되고 있다.

그 중 전지용 격리막은 기본적으로 양극(anode)과 음극(cathode)을 격리하고, 그 두 극이 용융 접합에 의한 단락을 방지하는 동시에 전해질 또는 이온을 통과시키는 역할을 한다. 이러한 전지용 격리막은 재질 자체로는 전기에너지에 기여하지 않는 불활성이지만, 그 물리적 성질은 전지의 성능 및 안전성에 큰 영향을 준다. 전지분야에서는 전지의 화학계 및 종류에 따라서 여러 가지 다양한 격리막이 사용되고 있지만, 특히 리튬 2 차 전지에서는 지금까지 여러 종류의 전지에서 사용되던 격리막과는 다른 특성의 격리막이 요구되기 때문에 최근에 다양한 연구가 진행되고 있다.

전지용 격리막에서 요구되는 기본적인 특성은 양극과 음극의 격리, 전해질 또는 이온의 통과를 용이하게 하기 위한 낮은 전기 저항, 전해액에 대한 우수한 젖음성, 전지 조립 및 사용시 요구되는 기계적 강도 그리고 고밀도 충진을 위한 막 두께의 감소 등이 있다. 특히 격리막의 전해액에 대한 젖음성(wettability)은 전지 조립시의 생산성에 직접적으로 큰 영향을 준다. 젤리 롤(jelly roll)을 제조한 후에 전해액을 투입하는데 이때 격리막에 전해액이 스며들 때까지 기다려야 하기 때문이다. 따라서 소수성인 격리막에 친수성을 부여하여 전해액의 침투속도를 높이는 것은 전지 분야에서는 중요한 과제이다.

2 차 전지에서는 전해액으로서 활성이 높은 유기 용매를 사용하기 때문에 shut down 특성과 같은 안전성이 특히 요구된다. 그러나 종래의 건전지에 사용되는 셀룰로오즈 또는 부직포로는 상기 2 차 전지에서와 같은 격리막의 특성을 만족시킬 수 없기 때문에 새로운 고분자 미세 다공성 격리막이 개발되었다. 이를 위한 미세

다공성 격리막은 보통 폴리올레핀 수지로 제조된 것이 많다. 특히 리튬 이온 전지의 경우에는 전해액으로서 활성이 높은 유기 용매와의 반응성이 낮으며 저렴한 폴리올레핀 수지 이외의 재질을 격리막으로 사용하여 실용화된 경우는 아직 없다.

폴리올레핀 수지를 이용하여 통기성 필름의 원판 필름(precursor film)을 제조하는 방법은 충전제 또는 왁스(wax)와 용매를 사용하여 저분자량의 물질을 추출하여 기공을 형성하는 습식법과 용매를 사용하지 않고 저온 및 고온에서의 연신에 의해 미세 기공을 형성하는 건식법이 있다. 건식법의 경우 미세 다공을 형성하는데 관련된 연신 공정은 1 축법과 2 축법을 많이 사용한다. 이외에 이론적 또는 실험실에서 이용될 수 있는 공정은 많으나 상업적으로 이용되는 격리막의 제조 방법은 상기 습식법과 건식법이다.

한편, 리튬 이온 전지용 격리막에 사용되는 폴리올리핀계 수지는 격리막으로서는 우수한 물성과 경제성 때문에 많이 채택되지만 폴리올레핀은 본래 소수성(hydrophobicity)이어서 전해액에 대하여 낮은 값의 젖음성(wettability)을 보이게 된다. 이러한 폴리올레핀계 막의 소수성을 보완하고자 그동안 많은 연구가 시도되어 왔었다.

이를 위하여 헤chst 셀라니즈(Hoechst Celanese)사는 계면 활성제를 이용하여 격리막의 표면 처리를 시도하였으며, 미국 특허출원 제3,231,530호, 제3,853,601호, 제3,951,815호, 제4,039,440호, 제4,340,482호 등에서는 친수성을 모노머 또는 고분자를 막에 화학 결합시키는 방법을 기재되어 있다. 그러나 이러한 방법들은 여러 가지 다른 부수적인 화학 반응들을 동반하게 되어서 고분자 막의 분

자랑 감소를 초래하고 이로 인하여 제조된 격리막의 내구성이 감소되는 단점을 갖거나, 공정이 복잡하여 대량 생산이 어렵고 경제성이 뒤지는 단점을 갖고 있다.

이외의 고분자 막의 표면 개질 방법으로서 미국 특허출원 제4,346,142호, 제5,085,775호, 제5,294,346호 등에서는 고분자막 표면에 아크릴산과 같은 친수성 모노머 및 폴리 에틸렌 옥사이드와 같은 고분자들을 코로나 또는 플라즈마 등으로 그라프팅(grafting)시키는 방법이 기재되어 있으며, 일본 특허 공보 평8-31399호에는 알칼리 2 차 전지에서 충전, 방전 특성상 격리막이 친수성과 소수성을 함께 요구하는 점을 고려하여 격리막 표면을 산소 및 사불화탄소(CF₄) 가스로 플라즈마 처리하거나 스퍼터 에칭(sputter etching)시켜서 막 표면에 친수성과 소수성을 모두 구현시키는 방법이 기재되어 있다. 그러나 이와 같이 플라즈마 등으로 고분자 표면을 처리하는 경우 플라즈마 자체가 지니고 있는 고유한 특성인 높은 외부 환경 의존도, 넓은 에너지 분포 등으로 인하여 균일한 조절이 어렵고, 여러 가지 부수 반응을 동반하여 고분자 격리막 표면에 물리적 손상을 입히게 되고, 그 결과 기계적 물성 물성이 감소하게 되어 높은 수준의 물성을 갖는 격리막을 제조하기가 어려운 단점이 있다.

한편, 한국 특허출원 공개공보 제97-2456호에는 진공 상태하에서 에너지를 가진 이온 입자를 반응성 가스와 함께 불어 넣어 주면서 고분자 막의 표면에 조사하여 고분자 표면의 접촉각을 감소시키거나 접착력을 증대시켜서 고분자 막의 표면을 개질하는 이온 빔 도움 가스 반응에 의한 표면 처리 방법이 소개되어 있다. 이 방법은 그 표면 개질 정도가 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)는 접촉각이 8°까지

감소되며, 폴리카보네이트(PC)는 물방울이 계속 흘러서 측정 불가능할 정도로 접촉각의 감소가 나타나서 친수성을 크게 증가시키는 것으로 기재되어 있다. 그러나 이러한 이온빔 도움 가스 반응에 의한 고분자막의 표면 개질 방법은 이온 입자의 충돌에 의해 고분자 표면을 여기(activation)시켜서 자유 라디칼(free radical)을 만들고 함께 투입된 반응성 가스와 반응하여 이로부터 유도된 극성기가 고분자 표면에 화학 결합되어 이를 통해 친수성을 향상시키는 방법이기 때문에 가스의 선택 및 가스의 공급에 많은 영향을 받게 된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

따라서 상기 이온 빔 도움 가스 반응에 의한 고분자 막의 표면 처리 방법에 있어서 반응성 가스의 선택과 공급에 영향을 받지 않고 이온 빔을 조사하여 고분자 막의 표면을 개질하는 방법이 필요하게 되었다.

실제로 본 발명자들은 고분자 막 표면의 거칠기 정도를 변화시켜서 고분자 막의 젖음성이 변화할 수 있는 지를 연구하여 이러한 설정이 맞는다는 것을 발견하게 되었다. 즉, 고분자 막의 젖음성은 표면의 화학 성분 이외에도 표면 거칠기 정도에 따라서도 변하는 것을 반응성 가스 없이 이온 빔만을 고분자 막의 표면에 조사한 결과로 알 수 있게 된 것이다. 또한 고분자 막 표면의 거칠기 이외에도 표면의 기공 형태와 크기를 변화시키는 것이 이러한 표면의 거칠기를 다르게 할 수 있다는 것도 알아낸 것이다.

따라서 본 발명은 전해액에 대한 젖음성이 우수한 2 차 전지의 격리막을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 반응성 가스의 도움 없이 진공 상태에서 에너지를 가진 입자를 고분자의 막 표면에 조사하여 고분자막의 표면을 개질함으로써 물 및 전해액을 포함하는 모든 종류의 용매에 대해 고분자 막의 젖음성(wettability)를 향상시키는 방법을 제공하는 것이다.

또한 고분자 막 이외의 유기 고분자 필름의 표면을 진공 상태에서 에너지를 가진 입자를 고분자 필름에 조사하여 고분자 필름의 표면을 개질함으로써 물 등의 모든 종류의 용매에 대해 고분자 필름 표면의 젖음성을 향상시키는 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

[과제를 해결하기 위한 수단]

본 발명은 고분자 막의 표면에 이온 입자를 충돌시켜 표면의 모폴로지(morphology)를 변화시킴으로써 즉, 막 표면의 기공 크기, 형상의 변화에 기인한 물리적 변형 또는 거칠기 변화를 초래하여 고분자 막의 젖음성을 향상시키는 신규의 방법이다.

또한 고분자 필름의 표면에 이온 입자를 충돌시켜 표면의 거칠기를 변화시켜 고분자 필름의 친수성을 향상시키는 방법이다.

본 발명의 상기 목적은 고진공으로 유지된 진공조 내에 고분자 막 또는 고분자 필름을 투입한 후 이온 총에 이온 생성 가스를 주입하여 에너지를 가진 입자를 생성시킨 후 이온 빔 전류를 변화시키면서 에너지를 가진 입자를 고분자 표면의 한 쪽면 또는 양면에 조사함으로써 달성된다. 이때 이온 총에 연결된 전원 장치를 조

절하여 에너지를 가진 입자의 에너지가 $10^{-2} \sim 10^7$ keV가 되게 하면 유효하다.

이온 빔을 조사받은 고분자 막 표면의 기공 크기는 조사된 이온 종류 및 조사 조건에 따라 변화하게 되거나 고분자 막 표면의 거칠기가 변하게 되어 각종 용매들의 접촉각은 감소하는 것이다.

또한 미세 기공을 포함하지 않는 고분자 필름은 표면의 거칠기가 변하게 되어 각종 용매들의 접촉각이 감소하는 것이다.

본 발명에서 에너지를 가진 이온 입자는 전자, 수소, 산소, 질소, 헬륨, 불소, 네온, 아르곤, 크립톤, 공기, N_2O 으로 이루어진 군에서 1 종 이상 선택된다.

또한 본 발명의 이온 입자의 조사 시기는 습식법을 사용한 고분자 막의 경우에는 기공 형성 후에 조사하는 것이 좋고, 건식법의 경우 기공을 형성하는 연신 공정 전, 연신 공정 중간 또는 연신 후에 어느 때라도 좋다. 고분자 필름의 경우는 사용 목적에 따라 그 조사 시기를 결정한다.

본 발명에서 상기 방법의 효과는 표면 처리된 고분자 막을 물에 대한 흡수 속도 또는 젖음성 등을 측정함으로써 확인할 수 있다. 고분자 막의 물에 대한 흡수 속도는 JIS L-1096 의 방법에 따라 측정하였으며, 또한 전해액에 대한 젖음성 정도를 육안으로 정성적인 판단을 하였다. 이때, 전해액은 에틸렌카보네이트(EC, ethylene carbonate)와 디메틸카보네이트(DMC, dimethyl carbonate)의 혼합물로서 그 혼합 비율은 EC : DMC 가 무게비로 4 : 6 , 5 : 5 , 6 : 4 인 전해액 3 가지로 시험하였다. 또한 극성 정도가 제일 큰 무게비로 EC : DMC 가 6 : 4 인 전해액에 대해서는 접촉각을 측정하여 정량적인 분석을 실시하였다. 본 실험에서 채택한 전

해액의 조성은 실제 전지 조립시에 사용되는 조성의 대부분을 포함하는 광범위한 범위로서, 극성 용매인 EC의 함량이 많은 무게비로 EC : DMC 가 6 : 4 인 전해액까지 좋은 젖음성을 보인다면 매우 우수한 젖음성을 보이는 것으로 판정하였다.

이하의 실시예에 의하여 본 발명을 구체적으로 설명하며, 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 본 발명이 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1

건식법으로 제조된 폴리에틸렌 격리막을 10^{-4} Torr로 유지시킨 진공조에 투입한 후 수소 이온 입자(H_2^+)를 이온 총을 이용하여 막의 양면에 조사하였다. 이때 이온 빔의 에너지는 500 eV, 이온 조사량은 5×10^{14} ions/cm² 이었다. 이렇게 수득된 미세 기공 막은 물에 대한 흡수속도는 2.5 초이고, 에틸렌카보네이트(EC, ethylene carbonate)와 디메틸카보네이트(DMC, dimethyl carbonate)의 혼합물이고, 그 혼합 비율은 EC : DMC 가 무게비로 4 : 6 인 전해액 1, 5 : 5 인 전해액 2, 6 : 4 인 전해액 3 에 대하여 우수한 젖음성을 나타내었다. 또한 극성정도가 제일 큰 무게비로 EC : DMC 가 6 : 4 인 전해액 3에 대해서는 접촉각을 측정한 결과 전해액이 막 내부로 침투하여 측정할 수가 없었다. 이는 전해액에 막이 완전히 젖음을 뜻한다.

여기에서 수소 이온 입자를 조사하기 전 폴리에틸렌 막 표면의 전자 주사 현미경 사진을 도 1에 나타내었으며, 수소 이온 입자를 조사한 후 폴리에틸렌 막 표면의 전자 주사 현미경 사진을 도 2에 나타내었다. 이 사진들로부터 폴리에틸렌 막

표면의 거칠기는 조사 전보다 거칠어졌으며, 미세 기공 크기가 약간 커지는 변화를 관찰할 수 있었다.

실시예 2

습식법으로 제조된 폴리에틸렌 격리막을 실시예 1과 같이 10^{-4} Torr로 유지시킨 진공조에 투입한 후 수소 이온 입자(H_2^+)를 이온 총을 이용하여 막의 양면에 조사하였다. 이때 이온 빔의 에너지는 400 eV, 이온 조사량은 1×10^{15} ions/cm² 이었다. 이렇게 수득된 미세 기공 막은 물에 대한 흡수속도는 1.0 초이고, 전해액에 대한 젖음성을 실시예 1 과 같은 전해액 1, 전해액 2, 전해액 3 의 3 가지 전해액에 대하여 시험한 결과 모두 우수한 젖음성을 나타내었다. 또한 극성정도가 제일 큰 전해액 3 에 대해서는 접촉각을 측정한 결과 전해액이 막 내부로 침투하여 측정할 수가 없었다. 이는 전해액에 막이 완전히 젖음을 뜻한다.

실시예 3

상층이 폴리프로필렌, 중층이 폴리에틸렌, 하층이 폴리프로필렌으로 구성된 3층 구조의 적층막을 실시예 1 과 같은 방법으로 10^{-4} Torr로 유지시킨 진공조에 투입한 후 수소 이온 입자(H_2^+)를 이온 총을 이용하여 막의 양면에 조사하였다. 이때 이온 빔의 에너지는 900 eV, 이온 조사량은 1×10^{15} ions/cm² 이었다. 이렇게 수득된 미세 기공 막은 물에 대한 흡수속도는 2.8 초이고, 전해액에 대한 젖음성을 실시예 1 과 같은 전해액 1, 전해액 2, 전해액 3 의 3 가지 전해액에 대하여 시험한 결과 모두 우수한 젖음성을 나타내었다. 또한 극성정도가 제일 큰 전해액 3 에 대해서는 접촉각을 측정한 결과 전해액이 막 내부로 침투하여 측정할 수가 없었다.

이는 전해액에 막이 완전히 젖음을 뜻한다.

실시에 4

폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 블렌드로부터 제조된 격리막을 실시에 1 과 같은 방법으로 10^{-4} Torr로 유지시킨 진공조에 투입한 후 수소 이온 입자(H_2^+)를 이온총을 이용하여 막의 양면에 조사하였다. 이때 이온 빔의 에너지는 900 eV, 이온 조사량은 5×10^{14} ions/cm² 이었다. 이렇게 수득된 미세 기공 막은 물에 대한 흡수속도는 2.7 초이고, 전해액에 대한 젖음성을 실시에 1 과 같은 전해액 1, 전해액 2, 전해액 3 의 3 가지 전해액에 대하여 시험한 결과 모두 우수한 젖음성을 나타내었다. 또한 극성정도가 제일 큰 전해액 3 에 대해서는 접촉각을 측정한 결과 전해액이 막 내부로 침투하여 측정할 수가 없었다. 이는 전해액에 막이 완전히 젖음을 뜻한다.

비교예 1

일반적인 건식법으로 제조된 폴리에틸렌 막에 대하여 실시에 1 과 같은 방법으로 젖음성을 측정하였다. 미세 기공 막은 물에 대한 흡수속도는 4.0 초이고, 전해액에 대한 젖음성을 실시에 1 과 같은 전해액 1, 전해액 2, 전해액 3 의 3 가지 전해액에 대하여 시험한 결과 극성이 가장 낮은 전해액 1에 대해서만 젖음성이 우수하였고, 전해액 2, 전해액 3에 대해서는 막표면 위에서만 전해액이 존재하고 막 내부로 침투하지 않는 불량한 젖음성이 관찰되었다. 전해액 3에 대한 접촉각은 약 55 °의 높은 값을 나타내었다.

실시에 5

일반적인 블로잉 방법에 의해 제조된 25 μm 의 두께를 갖는 저밀도 폴리에틸렌 필름을 실시예 1 과 같은 방법으로 10^{-5} Torr로 유지시킨 진공조에 투입한 후 아르곤 이온 입자(Ar^+)를 이온 총을 이용하여 막의 양면에 조사하였다. 이때 이온 빔의 에너지는 2 keV, 이온 조사량은 1×10^{12} ions/ cm^2 이었다.

이렇게 수득된 필름은 물에 대한 접촉각을 측정한 결과 10° 미만을 나타내었다.

비교예 2

일반적인 블로잉 방법에 의해 제조된 25 μm 의 두께를 갖는 저밀도 폴리에틸렌 필름에 대하여 실시예 5 과 같은 방법으로 물에 대한 접촉각을 측정한 결과 50° 정도로서 전형적인 소수성 물성을 나타내었다.

【발명의 효과】

본 발명은 반응성 가스의 도움 없이도 진공 상태에서 에너지를 가진 입자를 고분자의 막 표면에 조사하여 고분자막의 표면을 개질함으로써 물 및 전해액을 포함하는 모든 종류의 용매에 대해 고분자 막의 젖음성(wettability)를 향상시킬 수 있으며, 이 고분자 막을 2 차 전지의 격리막으로 사용할 경우 각종 전해액에 대한 젖음성이 우수하여 전해액 선정시 선택 폭이 매우 넓어지게 되어 전지 조립 및 성능 향상에 크게 기여를 하게 될 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

진공 상태에서 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 막의 표면에 조사하여 고분자 막의 표면을 개질하는 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

표면 개질이 막의 양면 또는 한면에 실시되는 방법

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

이온 입자가 전자, 수소, 산소, 질소, 헬륨, 불소, 네온, 아르곤, 크립톤, 공기, N_2O 로 이루어진 군에서 1 종 이상 선택되는 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

이온 입자의 에너지가 $10^{-2} \sim 10^7$ keV 인 방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

표면 개질이 고분자 막의 기공 형태 및 크기를 변화시키거나 막 표면의 거칠기를 변화시키는 것인 방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

표면 개질이 고분자 막에 물, 에틸렌 카보네이트 또는 디메틸 카보네이트를 포함하는 극성 또는 비극성 용매가 접촉될 때 그 접촉각을 감소시켜서 젖음성을 증가시키는 것인 방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

고분자 막은 폴리올레핀으로부터 제조되며, 바람직스럽게는 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 이루어진 군에서 1 종 이상 선택되어진 폴리올레핀으로부터 제조되는 방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

고분자 막이 저온, 고온 연신에 의해 기공을 형성하는 건식법 또는 저분자량 물질을 추출하여 기공을 형성하는 습식법에 의해 제조된 미세 다공 필름을 포함하는 방법.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

고분자 막이 2 종 이상의 폴리올레핀이 2 층 이상의 구조를 갖는 적층체인 미세 다공 필름을 포함하는 방법.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

고분자 막이 2 종 이상의 폴리올레핀을 함유한 블렌드로부터 제조되어진 미

세 다공 필름을 포함하는 방법.

【청구항 11】

제 1 항의 방법으로 표면개질된 고분자 막을 포함하는 리튬 이온 2 차 전지 또는 알칼리 2 차 전지의 격리막.

【청구항 12】

진공 상태하에서 에너지를 가진 이온 입자를 고분자 필름의 표면에 조사하여 고분자 필름의 표면을 개질하는 방법.

【청구항 13】

제 12 항에 있어서,

표면 개질이 고분자 필름의 양면 또는 한면에 실시되는 방법.

【청구항 14】

제 12 항에 있어서,

이온 입자가 전자, 수소, 산소, 질소, 헬륨, 불소, 네온, 아르곤, 크립톤, 공기, N_2O 이루어진 군에서 1 종 이상 선택되는 방법.

【청구항 15】

제 12 항에 있어서,

이온 입자의 에너지가 $10^{-2} \sim 10^7$ keV 인 방법.

【청구항 16】

제 12 항에 있어서,

표면 개질이 고분자 필름 표면의 거칠기를 변화시키는 것인 방법.

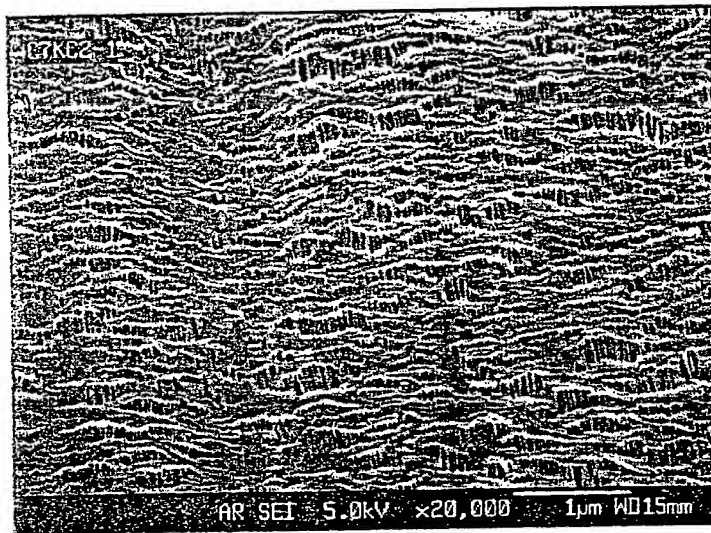
【청구항 17】

제 12 항에 있어서,

표면 개질이 고분자 필름에 물을 포함하는 극성 용매가 접촉될 때 그 접촉각을 감소시켜서 친수성을 증가시키는 것인 방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】

